

Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren.

10 Polyetheralkohole sind wichtige Einsatzstoffe bei der Herstellung von Polyurethanen. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Starter.

15 Als Katalysatoren werden zumeist lösliche basische Metallhydroxide oder Salze eingesetzt, wobei Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat. Nachteilig bei der Verwendung von Kaliumhydroxid als Katalysator ist vor allem, dass bei der Herstellung von hochmolekularen Polyetheralkoholen zur Bildung von ungesättigten Nebenprodukten kommt, die die Funktionalität der Polyetheralkohole herabsetzen und sich bei der Herstellung von Polyurethanen sehr nachteilig bemerkbar machen.

20 Zur Senkung des Gehaltes an ungesättigten Anteilen in den Polyetheralkoholen und zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anlagerung von Propylenoxid wird vorgeschlagen, als Katalysatoren Multi-, vorzugsweise Doppelmetallcyanidverbindungen, insbesondere Zinkhexacyanomometallate, einzusetzen. Diese Katalysatoren werden häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Es gibt eine große Zahl von Veröffentlichungen, in denen derartige Verbindungen beschrieben wurden.

25 Die unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen hergestellten Polyetheralkohole zeichnen sich durch einen sehr geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen aus. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz von Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren besteht in der deutlich erhöhten Raum-Zeit-Ausbeute bei der Anlagerung der Alkylenoxide.

Die Herstellung von Polyetherolen mit Hilfe der DMC-Technologie kann sowohl im batchweisen als auch im kontinuierlichen Verfahren erfolgen.

35 Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren sind bekannt. So beschreibt DD 203 735 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, bei dem eine Startsubstanz, die einen aktivierten DMC-Katalysator enthält, kontinuierlich in einen Rohrreaktor dosiert, im Verlaufe des Rohrreaktors ein- oder mehrmals Alkylenoxid zugegeben und am Ende des Reaktors kontinuierlich
40 der fertige Polyetheralkohol entnommen wird. Bei diesem Verfahren muss in einem

gesonderten Verfahrensschritt in einem anderen Reaktor die aktivierte Startsubstanz erzeugt werden.

5 DD 203 734 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Alkylenoxid-Anlagerungsprodukten, die einen aktivierten DMC-Katalysator enthalten. Bei diesem Verfahren wird zunächst der Katalysator mit Alkylenoxid aktiviert und nach dem Anspringen der Reaktion so lange Alkylenoxid und niedermolekularer Alkohol in den Reaktor dosiert, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist.

10 In WO 97/29146 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren beschrieben, bei dem in einem Reaktor die Anlagerung von Alkylenoxiden an die H-funktionelle Startsubstanz gestartet wird und zu dieser reagierenden Mischung kontinuierlich weitere Startsubstanz und Alkylenoxid dosiert wird. Der fertige Polyetheralkohol wird nach der Anlagerung dem Reaktor ent-
15 nommen.

In WO 98/03571 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren beschrieben. Dabei wird einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor kontinuierlich Startsubstanz und Alkylenoxid zuge-
20 führt und kontinuierlich der fertige Polyetheralkohol entnommen.

In allen Fällen sind der Start der Reaktion und die Herstellung stationärer Bedingungen im Reaktor aufgrund der starken Exothermie der Reaktion schwierig.

25 Als Startsubstanzen können sowohl Alkohole als auch Alkoxyate von Alkoholen verwendet werden. Bei niedermolekularen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Sorbitol, Tridekanol-N, kann in der Anfangsphase der Reaktion durch die niedermolekularen Starter eine Vergiftung des Katalysators auftreten. Werden höhermolekulare Starter verwendet, ins-
30 besondere mit Molmassen oberhalb 300 g/mol, kann ebenfalls eine Schädigung des Katalysators, insbesondere aufgrund von thermischer Belastung während des Reaktionsstarts, auftreten.

Im Falle der kontinuierlichen Dosierung der niedermolekularen Alkohole in den Reaktor
35 muss eine Vergiftung des Katalysators unterbunden werden. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn mit geringen Mengen an DMC-Katalysator gearbeitet wird.

Aufgabe der Erfindung war es, das Anfahren von kontinuierlichen Reaktoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle
40 Startsubstanzen so zu gestalten, dass der stationäre Zustand im Reaktor schnell eingestellt werden kann, ohne dass es, auch bei Einsatz geringer Katalysatorkonzentrationen, zu einer Deaktivierung des Katalysators kommt.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass am Reaktionsstart eine Vorlagesubstanz und DMC-Katalysator im Reaktor vorgelegt werden, dazu Alkylenoxid in einer definierten Zeit bis zu der Dosiergeschwindigkeit gefahren wird, die beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, nach Erreichen dieser Dosiergeschwindigkeit oder parallel zur Alkylenoxiddosierung Startsubstanz in einer definierten Zeit bis zu der Dosiergeschwindigkeit gefahren wird, die beim kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird. Die Dosierung der Alkylenoxide und der Startsubstanz vom Reaktionsstart bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, wird im folgenden auch als Dosierrampe bezeichnet.

Gegenstand der Anmeldung ist demzufolge ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn des Verfahrens

- a) in einem Reaktor zunächst Vorlageprodukt und DMC-Katalysator vorgelegt werden,
- b) Alkylenoxide so zudosiert werden, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 100 bis 3000 Sekunden erreicht wird,
- c) während oder nach Schritt b) Startsubstanz so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 5 bis 500 Sekunden erreicht wird,
- d) nach dem Erreichen des für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors gewünschten Füllstands im Reaktor kontinuierlich Produkt aus dem Reaktor abgenommen wird, wobei gleichzeitig Startsubstanz und Alkylenoxide in einer solchen Menge zudosiert werden, dass der Füllstand im Reaktor konstant bleibt und DMC-Katalysator so zudosiert wird, dass die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktor erhalten bleibt.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, Startsubstanz und Alkylenoxide parallel zu dosieren. In diesem Fall wird für beide Ströme die gleiche relative Dosierrampe verwendet, d.h. das Verhältnis der beiden Dosierströme ist konstant.

Weiterhin ist es auch möglich, die Dosierung der Startsubstanz so zu beginnen, dass vor dem Erreichen der maximalen Dosiergeschwindigkeit der Alkylenoxide bereits Startsubstanz dosiert wird.

Der Betriebszustand des Reaktors im kontinuierlichen Betrieb wird in folgenden auch als stationärer Zustand bezeichnet. Kennzeichnend für den stationären Zustand ist, dass keine zeitliche Änderung der Prozesszielgrößen, wie Druck, Temperatur sowie Produkteigenschaften, mehr auftritt.

5

Als Vorlageprodukte, die in Schritt a) können inerte Lösungsmittel oder vorzugsweise H-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte H-funktionelle Verbindungen sind ein- oder mehrfunktionelle Alkohole. Dabei können in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die in Schritt c) eingesetzten Startsubstanzen verwendet werden. Vorzugsweise eingesetzt werden mehrfunktionelle Umsetzungsprodukte von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit einem Molekulargewicht größer 300 g/mol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Vorlageprodukt der Polyetheralkohol eingesetzt, der Endprodukt des Verfahrens ist.

15

Als Startsubstanzen werden bevorzugt ein- oder mehrfunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400 g/mol eingesetzt. Es kann sich dabei um die gleichen oder um unterschiedliche Verbindungen wie beim Vorlageprodukt handeln. Vorzugsweise werden Glycerin, Sorbitol, Ethylenglykol, Diethylenglykol Propylenglykol, Dipropylenglykol und deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden eingesetzt.

20

Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Propylenoxid, Butylenoxid, Ethylenoxid sowie Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Propylenoxid oder Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt.

25

Bei Unterschreiten der Zeiten bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeiten in den Schritten b) und c) kommt es zu einer Schädigung des Katalysators, wahrscheinlich aufgrund der durch die rasche Dosierung bedingten hohen Temperaturen durch spontane Abreaktion des Propylenoxids. Bei einer Überschreitung der Zeiten dauert es lange, bis die Bedingungen im Reaktor so sind, dass das Zielprodukt in einer konstanten Qualität erzeugt wird, so dass in der Startphase nicht-spezifikationsgerechtes Produkt erhalten wird. Der Zeitraum bis zum Erreichen von konstanten Bedingungen im Reaktor wird üblicherweise in der Zahl der für einen stationären Zustand erforderlichen Verweilzeiten angegeben. Die Verweilzeit ist der Quotient aus Reaktionsvolumen (L) und Zulaufgeschwindigkeit (in L/s). Die Verweilzeit gibt also die mittlere Aufenthaltsdauer der Moleküle im Reaktor an. Bei nicht-volumenbeständigen Reaktionen wird die Verweilzeit auf die Eingangsbedingungen in den Reaktor bezogen.

30

35

Bei der Vorlage von Vorlageprodukt und DMC-Katalysator in Schritt a) wird der Reaktor vorzugsweise bis zu einem Füllstand von 20 bis 80 % gefüllt. Nachdem im Verlaufe der Schritte b) und c) im Reaktor ein Füllstand von 100 % erreicht ist, wird die Ablass-

40

einrichtung geöffnet und der Füllstand im Reaktor konstant gehalten. Die Katalysatorkonzentration wird konstant gehalten, indem DMC-Katalysator, vorzugsweise in Form einer Suspension, insbesondere in einem Polyol, nachdosiert wird.

- 5 Nach dem Erreichen der für den stationären Betrieb gewählten Dosiergeschwindigkeiten des Alkylenoxids und der Startsubstanz werden diese üblicherweise nicht mehr verändert. Durch das Verhältnis der beiden Dosiergeschwindigkeiten von Starter und Alkylenoxid wird die Molmasse des fertigen Polyetherols bestimmt. Eine Änderung dieses Verhältnisses während des stationären Zustands im Reaktor kann zu variierenden Produkteigenschaften führen. Eine gleichzeitige Erhöhung beider Dosiergeschwindigkeiten, bei konstantem Verhältnis der beiden Ströme, ist prinzipiell möglich.

- Da mit dem Ablassen von Polyetheralkohol aus dem Reaktor auch Katalysator
15 ausgetragen wird, muss dieser ersetzt werden. Dies erfolgt, indem parallel zum zudosierten Starter und dem Alkylenoxid Katalysator zugesetzt wird. Dabei kann der Katalysator kontinuierlich oder portionsweise zugesetzt werden. Der Katalysator kann in fester Form oder in das in Schritt a) eingesetzte Vorlageprodukt dispergiert zugesetzt werden. Weiterhin bietet es sich an, den Katalysator im Endprodukt zu dispergieren. Aufgrund der differentiellen Katalyse, die bei der DMC-katalysierten Polyolherstellung beobachtet wird, wird eine enge Molmassenverteilung im Endprodukt erreicht. Prinzipiell kann der Katalysator in einem beliebigen H-aciden oder inerten Lösungsmittel dispergiert zugesetzt werden. Somit ist es möglich, den Katalysator in einem beliebigen Propoxylat, welches eine kleinere Molmasse als die Zielmolmasse
25 aufweist, zu dispergieren, sofern die gleiche Starterfunktionalität gegeben ist; es können daher Masterbatch-Katalysatorsuspensionen verwendet werden, mit denen eine Vielzahl von verschiedenen Produkten synthetisiert werden können. Für typische Weichschaumanwendungen würde sich demnach die Verwendung eines Glycerin-Propoxylats mit einer Molmasse von 1000 g/mol anbieten. Für die Herstellung von
30 Diolen würde man demnach den Katalysator zum Beispiel in einem Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 1000 g/mol dispergieren. Weiterhin ist es möglich, den Strom des zugeführten Katalysators zu splitten. Dabei wird jeder Teilstrom zu Anfang wie in Punkt c) beschrieben dosiert. In einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform enthalten nicht alle Teilströme der Startsubstanz, in einer bevorzugten Ausgestaltung nur ein Teilstrom der Startsubstanz Katalysator.
35 Diese Ausführungsform ist insbesondere dann von Vorteil, wenn lediglich ein Molmassenaufbau erzielt werden soll, ohne die gleichzeitige Zugabe von niedermolekularen Startern. Bei der Dosierung des Katalysators in den Reaktor ist es nicht erforderlich, diesen vorher zu aktivieren. Die Aktivierung erfolgt unter den Bedingungen
40 des stationären Betriebs in situ im Reaktor.

Die Konzentration DMC-Katalysators liegt zu Beginn der Umsetzung zumeist im Bereich zwischen 50 und 500 ppm. Während des stationären Zustands im Reaktor sollte die Katalysatorkonzentration im Reaktor so geregelt werden, dass der Gehalt an freiem Alkylperoxid im Reaktor unter 10 Gew.-%, bezogen auf den Inhalt des Reaktors, beträgt. Bei einem Überschreiten dieser Menge kann es zu einem verstärkten Auftreten von Nebenreaktionen kommen. Diese äußern sich insbesondere in einem erhöhten Gehalt an sehr hochmolekularen Anteilen im Polyetheralkohol und in einer erhöhten Viskosität. Diese hochmolekularen Anteile führen zu einer drastischen Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften der Polyetheralkohole bei der Herstellung von Schaumstoffen, bis hin zur völligen Unbrauchbarkeit. Bei einem zu hohen Gehalt an Katalysator im System steigen die Produktionskosten.

Wie bereits oben beschrieben, ist der Katalysator in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung im Endprodukt suspendiert. Die Menge an mit dem Katalysator oder separat zudosiertem Endprodukt kann frei gewählt werden. So ist es beispielsweise möglich, die reagierende Mischung, bestehend aus Alkylperoxid, DMC-Katalysator und Starter, beliebig mit Endprodukt, welches sich in der vorliegenden Reaktion aufgrund des Vorliegens der differentiellen Katalyse inert verhält, zu verdünnen. Ein hoher Verdünnungsgrad führt allerdings zur Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute, da letztlich Produkt lediglich im Kreis gefahren wird. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist definiert als produzierte Masse pro Zeit bezogen auf das Reaktorvolumen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Starter vor der Dosierung in den Reaktor auf Temperaturen zwischen 50 und 130°C erwärmt, vorzugsweise auf die Reaktionstemperatur. Diese Erwärmung ist um so vorteilhafter, je geringer die Homogenisierung des Reaktionsgemisches im Reaktor ist und je größer der Reaktor ausgelegt ist. Besonders vorteilhaft ist die Erwärmung des Starters bei der Verwendung von Glycerin, Sorbitol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol als Startsubstanzen. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Ausbildung von primären Hydroxylgruppen am Kettenende, die für viele Anwendungsgebiete der Polyetheralkohole, insbesondere der Herstellung von Blockschaumstoffen, unerwünscht ist, unterdrückt. Außerdem wird die Desaktivierung des Katalysators unterdrückt.

Als Reaktor können die üblichen und bekannten kontinuierlich betriebenen Reaktoren eingesetzt werden. Dies sind insbesondere Strömungsreaktoren, wie Loop-Venturi-Reaktoren, wie sie beispielsweise in EP 419 419 beschrieben sind, oder Strömungsreaktoren mit innenliegendem Wärmetauscher, wie sie in WO 01/62826 beschrieben sind. Weiterhin können Jet-Loop Reaktoren mit internen oder externen Wärmetauschern, wie in PCT/EP01/02033 beschrieben, verwendet werden.

Insbesondere zum Einsatz kommen kontinuierlich betriebene Rührkessel, wie sie beispielsweise in WO 01/62825 beschrieben sind. Der Zulauf und der Ablauf der Produkte sind bei dieser Ausführungsform vorzugsweise über Pumpen geregelt.

- 5 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole verwendeten Multimetallcyanidverbindungen sind bekannt. Sie haben zumeist die allgemeine Formel (I)



10

wobei

- 15 M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

- 20 bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- 25 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

- 30 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

bedeuten, sowie

- 35 a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

- e die Koordinationszahl des Liganden oder 0 bedeutet,

- 40 f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet, sowie

- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeutet.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wässrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wässrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, im folgenden auch als Eduktlösungen bezeichnet, vereinigt und gegebenenfalls dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt. Solche Katalysatoren sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in EP 862,947 und DE 197,42,978 beschrieben.

Besonders vorteilhaft für den Einsatz als Katalysatoren sind Multimetallcyanidverbindungen, bei deren Herstellung als Cyanometallatverbindung die entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Die Multimetallcyanidverbindungen haben vorzugsweise einen kristallinen Aufbau. Ihre Partikelgröße liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,1 und 100 µm. Ein besonderer Vorteil der kristallinen DMC-Katalysatoren, insbesondere von solchen, die unter Verwendung von Cyanometallatsäuren hergestellt wurden, besteht in ihrer höheren katalytischen Aktivität. Dadurch kann die Herstellung der Polyetheralkohole mit einer geringeren Menge an Katalysator durchgeführt werden. Die in diesem Fall eingesetzte Menge entspricht zumeist der Menge an Multimetallcyanidverbindungen im fertigen Polyetheralkohol. Auf die aufwendige Abtrennung der Multimetallcyanidverbindungen aus dem Polyetheralkohol nach der Herstellung kann somit verzichtet werden. Es ist jedoch auch möglich, eine größere Menge an Multimetallcyanidverbindungen einzusetzen und nach der Synthese des Polyetheralkohols die Menge der Multimetallcyanidverbindung im Polyol so weit abzureichern, dass der Polyetheralkohol die für die Eiterverarbeitung gewünschte Menge an Multimetallcyanidverbindungen enthält.

Die Multimetallcyanidverbindungen werden vorzugsweise in Form von Suspensionen eingesetzt, wobei die Multimetallcyanidverbindungen in organischen Verbindungen, vorzugsweise Alkoholen, suspendiert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren bietet es sich an, den Katalysator entweder in einem Zwischenprodukt oder im Endprodukt der Synthese zu dispergieren. Die Katalysatorsuspension sollte Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 % aufweisen.

Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt, wie ausgeführt, indem man Alkylenoxide unter Verwendung der beschriebenen Katalysatoren an H-funktionelle Startsubstanzen anlagert.

Als niedermolekulare Startsubstanzen kommen H-funktionelle Verbindungen zum Einsatz. Insbesondere werden Alkohole mit einer Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8, eingesetzt. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Weichschaumstoffe eingesetzt werden, kommen als Startsubstanzen insbesondere Alkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 und 3, zum Einsatz.

Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit. Bei der Anlagerung der Alkylenoxide mittels DMC-Katalysatoren ist es vorteilhaft, zusammen mit oder an Stelle von den genannten Alkoholen deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, einzusetzen. Derartige Verbindungen haben vorzugsweise eine Molmasse bis 500 g/mol. Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung dieser Umsetzungsprodukte kann mit beliebigen Katalysatoren erfolgen, beispielsweise mit basischen oder Lewis-sauren Katalysatoren; basische Katalysatoren werden nach der Synthese mit geeigneten Methoden (z.B. Kristallisation oder Adsorption) abgetrennt. Die Polyetheralkohole für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g.

Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole kann nach den bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, dass die Polyetheralkohole nur ein Alkylenoxid enthalten. Bei Verwendung von mehreren Alkylenoxiden ist eine sogenannte blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine sogenannte statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich. Es ist auch möglich, bei der Herstellung der Polyetheralkohole sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette einzubauen.

Vorzugsweise werden zur Herstellung von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen und einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten in der Polyetherkette von maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyetheralkohole am Kettenende einen Propylenoxidblock. Für die Herstellung von Polyurethan-Formweichschaumstoffen werden insbesondere Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen und einem Ethylenoxid-Endblock in einer Menge von < 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet.

Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den hierfür üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 150°C, insbesondere zwischen 100 bis 140°C und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Mischung aus Startsubstanz/Dispergierungspolyol und DMC-Katalysator kann vor Beginn der Alkoxylierung gemäß der Lehre von WO 98/52689 durch Strippen vorbehandelt werden.

Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasser-

dampf- oder Gasstrippen und/oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

Der DMC-Katalysator kann im Polyetheralkohol verbleiben. Bei Einsatz einer zu hohen
5 Menge an DMC-Katalysator bei der Herstellung der Polyetheralkohole kann der überschüssige Anteil nach der Umsetzung aus dem Polyetheralkohol entfernt werden. Hierfür sind die üblichen und bekannten Methoden der Reinigung der Polyetheralkohole geeignet, beispielsweise die Filtration, die als Tiefenfiltration oder mittels einer Membran durchgeführt werden kann, oder die Sedimentation, beispielsweise mittels Zentrifugieren.
10

Die so hergestellten Polyetheralkohole werden, wie beschrieben, vorzugsweise als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt.

15 Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1.1 (Vergleich)

Es wurde ein mit einem Ankerrührer ausgerüsteter Reaktor mit einem Gesamthalt
20 von 1,3 Litern verwendet, der mit einer Mantelkühlung ausgestattet war. Die Temperatur wurde über einen Temperwasserkreislauf geregelt, wobei die Reaktortemperatur am Reaktorboden gemessen wurde. Zur Dosierung von Alkylenoxiden, Starter und DMC-Suspension wurden HPLC-Pumpen eingesetzt. Zur Messung der Konzentration an freiem Propylenoxid wurde eine IR-ATR-Sonde der Firma Mettler-Toledo (ReactIR)
25 eingesetzt, welche zuvor auf das vorliegende System kalibriert wurde. Die absoluten Abweichungen in der Bestimmung der Konzentration an freiem Propylenoxid lagen bei ca. ± 1 %.

Zunächst wurden 500 g eines Propoxylats von Dipropylenglykol mit einer mittleren
30 Molmasse von 1000 g/mol vorgelegt, in dem 200 ppm DMC Katalysator, gemäß der Lehre von Patent EP 862 947, hergestellt als feuchter Filterkuchen mit anschließender Trocknung bei 100°C und 13 mbar bis zur Massenkonstanz, dispergiert wurden. Der Reaktor wurde auf eine Temperatur von 115°C erwärmt, gleichzeitig wurde der Rührer eingeschaltet, wobei die Drehzahl so gewählt wurde, dass während der gesamten
35 Reaktionsdauer ein Energieeintrag von 2,0 kW/m³ erreicht wurde. Anschließend wurden gleichzeitig Propylenoxid, weiteres Propoxylat von Dipropylenglykol, welches eine Molmasse von 1000 g/mol besaß und hier als Starter fungierte, sowie DMC-Katalysatorsuspension (DMC-Konzentration: 5000 ppm in einem Propoxylat mit der Molmasse 1000 g/mol) dosiert. Die Dosiergeschwindigkeit des Propylenoxids wurde
40 innerhalb von 5 s von 0 auf 7,5 g/min gesteigert; die Dosiergeschwindigkeit des Propoxylats von Dipropylenglykol wurde von 0 auf 2,3 g/min innerhalb von 5 und die der Katalysatorsuspension von 0 auf 0,2 g/min innerhalb von 5 s gesteigert. Nachdem

im Reaktor 1000 g Produkt enthalten waren, die Kontrolle erfolgte über die Waagensignale der zudosierten Edukte, wurde das Produktablassventil geöffnet und kontrolliert ein Strom von 10 g/min entnommen. Die mittlere Verweilzeit in dem Reaktorsystem lag demnach bei $(1000 \text{ mL}/10 \text{ mL/min}) = 100 \text{ min}$ bei Annahme einer Dichte der Reaktionsmischung von 1 g/mL.

Bei diesem Beispiel wurde ein Molmassenaufbau von 1000 auf 4000 g/mol realisiert. Es konnte beobachtet werden, dass während der Reaktion starke Temperaturspitzen bis 150°C auftraten, ebenso starke Regelschwankungen. Im Reaktor wurden Konzentrationen an freiem Propylenoxid bis 25 % erreicht.

Dem Produktstrom wurden Proben alle 100 Minuten über eine Dauer von 2500 min (= 41 h) entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag bei 28,84 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Nach 20 Verweilzeiten (d.h. 33 h) war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag zwischen 813 und 835 mPas bei 25°C.

Als Ursache für die hohe Viskosität können Schädigungen des Katalysators aufgrund der Temperaturspitzen sowie die schwierige Regelung des Systems angenommen werden. Da die unruhige Reaktion auch nach 20 Verweilzeiten noch auftrat, fand eine permanente Schädigung auch des frisch dosierten Katalysators statt, vermutlich wegen der Temperaturschwankungen.

Beispiel 1.2 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.1, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 7200 Sekunden.

Die maximale Temperatur lag bei 116°C.

Die Konzentration an freiem Propylenoxid im Reaktor war kleiner als 1 %, bestimmt mittels ATR-IR-Messungen.

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten über eine Dauer von 2500 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 22 Verweilzeiten bei 28,21 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Die Proben, die nach mehr als 18 Verweilzeiten gezogen wurden, besaßen eine weitgehend konstante Produktviskosität von ca. $820 \pm 7 \text{ mPas}$ bei 25°C.

Als Ursache für die lange Zeit, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, kann die zu langsame Aktivierung des Anfangs vorliegenden des Katalysators angenommen werden. Dadurch dauerte es lange, bis die erforderliche Aktivität erreicht wurde.

Beispiel 1.3 (erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.1, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 600 Sekunden.

Dem Produktstrom wurden alle 10 Minuten über eine Dauer von 1000 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 10 Verweilzeiten bei 28,95 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 4000 g/mol entspricht. Nach 5 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 818 ± 8 mPas bei 25 °C.

Dieses Beispiel zeigt, dass bei erfindungsgemäßer Dosierlampe der stationäre Zustand schnell erreicht wird (nach 500 Minuten), so dass sich ein wirtschaftlicher Betrieb erreichen lässt.

15

Beispiel 1.4 (Vergleich)

Es wurde ein Reaktor wie in Beispiel 1.1 verwendet, welcher zusätzlich über eine Dosierung von monomerem Dipropylenglykol mittels HPLC-Pumpen verfügte. Es wurden 500 g eines Propoxylats von Dipropylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol vorgelegt, in die 300 ppm DMC-Katalysator dispergiert wurde. Der Katalysator wurde gemäß der Lehre von EP 862 947 hergestellt. Nach der Temperierung auf 115°C und der Einstellung der Rührerleistung auf einen Wert von 2,0 kW/m³ wurden gleichzeitig Propylenoxid (Dosierung: 0 auf 4,67 g/min in 5 s), Dipropylenglykol (Dosierung: 0 auf 0,33 g/min in 5 s), Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 2000 g/mol (Dosierung: 0 auf 4,7 g/min in 5 s) sowie DMC-Suspension (Konzentration: 5000 ppm, dispergiert in einem Propoxylat von Dipropylenglykol mit einer Molmasse von 2000 g/mol, Dosierung: 0 auf 0,3 g/min in 5 s) dosiert. Nachdem 1000 g Reaktionsgemisch im Reaktor vorhanden waren, wurde das Ablassventil geöffnet und es wurde Produkt mit 10 g/min entnommen.

30

Es wurde eine unruhige Reaktion beobachtet, die mit starken Temperaturstößen und zeitweiligem Einschlafen der Reaktion verbunden war. Es wurde kein stationärer Zustand erreicht.

35

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten bis zu einer Reaktionsdauer von 3000 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag bei 56,4 mg KOH/g, was einem Molgewicht von ca. 2000 g/mol entspricht. Nach 25 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag zwischen 324 und 344 mPas bei 25°C).

40

Beispiel 1.5 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.5, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Dipropylenglykol, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 8000 Sekunden.

Dem Produktstrom wurden alle 100 Minuten bis zu einer Reaktionsdauer von 2500 Minuten Proben entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 24 Verweilzeiten bei 55,2 mg KOH/g. Nach 23 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 333 ± 11 mPas bei 25°C.

Beispiel 1.6 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1.5, jedoch betrug die Zeit bis zum Erreichen der Dosiergeschwindigkeit bei Propylenoxid, Dipropylenglykol, Propoxylat von Dipropylenglykol und Katalysator jeweils 400 Sekunden.

Dem Produktstrom wurden Proben bis hin zu einer Reaktionsdauer von 1500 Minuten entnommen. Die mittlere OH-Zahl der Produkte lag nach 10 Verweilzeiten bei 54,8 mg KOH/g. Nach 6 Verweilzeiten war die Produktviskosität weitgehend konstant und lag bei 331 ± 8 mPas bei 25°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von DMC-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn des Verfahrens
- 5 a) in einem Reaktor zunächst Vorlageprodukt und DMC-Katalysator vorgelegt werden,
- 10 b) Alkylenoxid so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 100 bis 3000 Sekunden erreicht wird,
- 15 c) während oder nach Schritt b) Startsubstanz so zudosiert wird, dass die Dosiergeschwindigkeit, die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors eingehalten wird, in einer Zeit von 5 bis 500 Sekunden erreicht wird,
- 20 d) nach dem Erreichen des für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors gewünschten Füllstands im Reaktor kontinuierlich Produkt aus dem Reaktor abgenommen wird, wobei gleichzeitig Startsubstanz und Alkylenoxide in einer solchen Menge zudosiert werden, dass der Füllstand im Reaktor konstant bleibt und DMC-Katalysator so zudosiert wird, dass die für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktor erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt inerte Lösungsmittel oder H-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt ein- oder mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt mehrfunktionelle Umsetzungsprodukte von Alkoholen mit Alkylenoxiden mit einem Molekulargewicht größer 300 g/mol eingesetzt werden.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorlageprodukt der Polyetheralkohol eingesetzt, der Endprodukt des Verfahrens ist, eingesetzt wird.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Startsubstanz ein- oder mehrfunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400 g/mol eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxide Propylenoxid, Butylenoxid, Ethylenoxid sowie Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenoxide Propylenoxid oder Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt werde.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der niedermolekulare Starter vor der Dosierung in den Reaktor auf Temperaturen zwischen 50 und 130°C erwärmt wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor in Schritt a) bis zu einem Füllstand von 20 bis 80 % gefüllt wird.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des DMC-Katalysators zu Beginn der Umsetzung im Bereich zwischen 50 und 500 ppm liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/012598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/00 C08G65/10 C08G65/12 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/193245 A1 (GROSCH GEORG HEINRICH ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document	1-11
X	US 6 491 846 B1 (REESE II JACK R ET AL) 10 December 2002 (2002-12-10) the whole document	1-11
X	US 6 359 101 B1 (GRIEVE ROBIN L ET AL) 19 March 2002 (2002-03-19) the whole document	1-11
X	US 6 486 361 B1 (STEINLEIN CHRISTIAN ET AL) 26 November 2002 (2002-11-26) the whole document	1-11
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2004

Date of mailing of the international search report

11/01/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012598

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 798 A (ARCO CHEM TECH) 28 June 1995 (1995-06-28) the whole document	1-11
X	US 5 777 177 A (PAZOS JOSEF) 7 July 1998 (1998-07-07) cited in the application the whole document	1-11
X	DD 203 735 A (ADW DDR) 2 November 1983 (1983-11-02) cited in the application the whole document	1-11
X	DD 203 734 A (ADW DDR) 2 November 1983 (1983-11-02) cited in the application the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/012598

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see supplemental sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

The current claim 1 relates to a method of which steps a) to d) are each characterized by a desirable characteristic or property, namely desirable reaction conditions to be optimized for each case. Therefore the claims encompass all methods, etc. that have this characteristic or property, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such methods, etc. In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the method by the desired result in each case. This lack of clarity is also such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore the search was directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported or disclosed in the above sense, that is the parts concerning the methods having the additional technical features of the current dependent claims 2 to 11.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002193245 A1	19-12-2002	US 6436867 B1 AU 8961101 A BR 0112850 A CA 2417731 A1 CN 1441700 T CZ 20030274 A3 WO 0209875 A2 EP 1305111 A2 HU 0300708 A2 JP 2004505122 T MX PA03000951 A	20-08-2002 13-02-2002 24-06-2003 07-02-2002 10-09-2003 13-08-2003 07-02-2002 02-05-2003 28-07-2003 19-02-2004 30-06-2003
US 6491846 B1	10-12-2002	BR 0210587 A CA 2450785 A1 CZ 20033509 A3 EP 1401912 A1 HU 0400214 A2 WO 03000770 A1 JP 2004530767 T	10-08-2004 03-01-2003 14-07-2004 31-03-2004 28-06-2004 03-01-2003 07-10-2004
US 6359101 B1	19-03-2002	NONE	
US 6486361 B1	26-11-2002	DE 19937114 A1 AT 256158 T AU 6697700 A BR 0012994 A CA 2381188 A1 CN 1138810 C CZ 20020459 A3 DE 50004742 D1 WO 0110933 A1 EP 1206498 A1 ES 2213034 T3 HU 0202848 A2 JP 2003506543 T MX PA02001255 A PL 353099 A1 PT 1206498 T	15-02-2001 15-12-2003 05-03-2001 07-05-2002 15-02-2001 18-02-2004 15-05-2002 22-01-2004 15-02-2001 22-05-2002 16-08-2004 28-12-2002 18-02-2003 12-08-2002 20-10-2003 30-04-2004
EP 0659798 A	28-06-1995	US 5426081 A US 5498583 A AT 178920 T AT 268347 T AU 677878 B2 AU 8174794 A BR 9405222 A CA 2138063 A1 CN 1111255 A , B CN 1229805 A DE 69417859 D1 DE 69417859 T2 DE 69433826 D1 EP 0659798 A1 EP 0903364 A2 HU 70860 A2 JP 3369769 B2 JP 7278275 A RO 117798 B1	20-06-1995 12-03-1996 15-04-1999 15-06-2004 08-05-1997 29-06-1995 08-08-1995 24-06-1995 08-11-1995 29-09-1999 20-05-1999 26-08-1999 08-07-2004 28-06-1995 24-03-1999 28-11-1995 20-01-2003 24-10-1995 30-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012598

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659798	A		US 5525565 A	11-06-1996
			US 5523386 A	04-06-1996
			US 5527880 A	18-06-1996
			US 5596075 A	21-01-1997
			US 5652329 A	29-07-1997
			US 5641858 A	24-06-1997
			ZA 9410229 A	29-08-1995
US 5777177	A	07-07-1998	AU 720298 B2	25-05-2000
			AU 1598397 A	28-08-1997
			BR 9706971 A	06-04-1999
			CA 2245563 A1	14-08-1997
			CN 1210549 A ,B	10-03-1999
			CZ 9802481 A3	17-02-1999
			DE 69705605 D1	16-08-2001
			DE 69705605 T2	08-11-2001
			WO 9729146 A1	14-08-1997
			EP 0879259 A1	25-11-1998
			ES 2158490 T3	01-09-2001
			ID 15891 A	14-08-1997
			JP 2000504753 T	18-04-2000
			PL 328018 A1	04-01-1999
			RU 2191784 C2	27-10-2002
			TW 518345 B	21-01-2003
			US 5919988 A	06-07-1999
			ZA 9700987 A	18-08-1997
DD 203735	A	02-11-1983	DD 203735 A1	02-11-1983
DD 203734	A	02-11-1983	DD 203734 A1	02-11-1983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/00 C08G65/10 C08G65/12 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/193245 A1 (GROSCH GEORG HEINRICH ET AL) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) das ganze Dokument	1-11
X	US 6 491 846 B1 (REESE II JACK R ET AL) 10. Dezember 2002 (2002-12-10) das ganze Dokument	1-11
X	US 6 359 101 B1 (GRIEVE ROBIN L ET AL) 19. März 2002 (2002-03-19) das ganze Dokument	1-11
X	US 6 486 361 B1 (STEINLEIN CHRISTIAN ET AL) 26. November 2002 (2002-11-26) das ganze Dokument	1-11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 659 798 A (ARCO CHEM TECH) 28. Juni 1995 (1995-06-28) das ganze Dokument	1-11
X	US 5 777 177 A (PAZOS JOSEF) 7. Juli 1998 (1998-07-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
X	DD 203 735 A (ADW DDR) 2. November 1983 (1983-11-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
X	DD 203 734 A (ADW DDR) 2. November 1983 (1983-11-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012598

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Der geltende Patentanspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren, dessen Schritte a) bis d) jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich anzustrebende, von Fall zu Fall zu optimierende Reaktionsbedingungen. Die Patentansprüche umfassen daher alle Verfahren, etc., die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Artikels 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Verfahren etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Dessen ungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Artikels 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Verfahren über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verfahren mit den zusätzlichen technischen Merkmalen der geltenden Unteransprüche 2 bis 11.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012598

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002193245 A1	19-12-2002	US 6436867 B1 AU 8961101 A BR 0112850 A CA 2417731 A1 CN 1441700 T CZ 20030274 A3 WO 0209875 A2 EP 1305111 A2 HU 0300708 A2 JP 2004505122 T MX PA03000951 A	20-08-2002 13-02-2002 24-06-2003 07-02-2002 10-09-2003 13-08-2003 07-02-2002 02-05-2003 28-07-2003 19-02-2004 30-06-2003
US 6491846 B1	10-12-2002	BR 0210587 A CA 2450785 A1 CZ 20033509 A3 EP 1401912 A1 HU 0400214 A2 WO 03000770 A1 JP 2004530767 T	10-08-2004 03-01-2003 14-07-2004 31-03-2004 28-06-2004 03-01-2003 07-10-2004
US 6359101 B1	19-03-2002	KEINE	
US 6486361 B1	26-11-2002	DE 19937114 A1 AT 256158 T AU 6697700 A BR 0012994 A CA 2381188 A1 CN 1138810 C CZ 20020459 A3 DE 50004742 D1 WO 0110933 A1 EP 1206498 A1 ES 2213034 T3 HU 0202848 A2 JP 2003506543 T MX PA02001255 A PL 353099 A1 PT 1206498 T	15-02-2001 15-12-2003 05-03-2001 07-05-2002 15-02-2001 18-02-2004 15-05-2002 22-01-2004 15-02-2001 22-05-2002 16-08-2004 28-12-2002 18-02-2003 12-08-2002 20-10-2003 30-04-2004
EP 0659798 A	28-06-1995	US 5426081 A US 5498583 A AT 178920 T AT 268347 T AU 677878 B2 AU 8174794 A BR 9405222 A CA 2138063 A1 CN 1111255 A ,B CN 1229805 A DE 69417859 D1 DE 69417859 T2 DE 69433826 D1 EP 0659798 A1 EP 0903364 A2 HU 70860 A2 JP 3369769 B2 JP 7278275 A RO 117798 B1	20-06-1995 12-03-1996 15-04-1999 15-06-2004 08-05-1997 29-06-1995 08-08-1995 24-06-1995 08-11-1995 29-09-1999 20-05-1999 26-08-1999 08-07-2004 28-06-1995 24-03-1999 28-11-1995 20-01-2003 24-10-1995 30-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0659798	A		US	5525565 A	11-06-1996
			US	5523386 A	04-06-1996
			US	5527880 A	18-06-1996
			US	5596075 A	21-01-1997
			US	5652329 A	29-07-1997
			US	5641858 A	24-06-1997
			ZA	9410229 A	29-08-1995
US 5777177	A	07-07-1998	AU	720298 B2	25-05-2000
			AU	1598397 A	28-08-1997
			BR	9706971 A	06-04-1999
			CA	2245563 A1	14-08-1997
			CN	1210549 A ,B	10-03-1999
			CZ	9802481 A3	17-02-1999
			DE	69705605 D1	16-08-2001
			DE	69705605 T2	08-11-2001
			WO	9729146 A1	14-08-1997
			EP	0879259 A1	25-11-1998
			ES	2158490 T3	01-09-2001
			ID	15891 A	14-08-1997
			JP	2000504753 T	18-04-2000
			PL	328018 A1	04-01-1999
			RU	2191784 C2	27-10-2002
			TW	518345 B	21-01-2003
			US	5919988 A	06-07-1999
			ZA	9700987 A	18-08-1997
DD 203735	A	02-11-1983	DD	203735 A1	02-11-1983
DD 203734	A	02-11-1983	DD	203734 A1	02-11-1983